



DOCUMENTARY EVIDENCE 1

KOUKYOU TOSOU, Vol. 21, No. 4, pp54-59 (Dec. 1993)

--Translation-in-part--

INFORMATION

INFORMATION

Re Fluorine-containing Resins for Coatings of Tetrafluoroethylene-typeVinylidene fluoride-type

Mitsuhiro OKAMOTO *

Akira OMORI **

(1) Line 12, left column to line 6, right column of page 54:

--In this literature, a tetrafluoroethylene-type (hereinafter referred to as 4F-type) and vinylidene fluoride-type (hereinafter referred to as 2F-type) fluorine-containing resin for coatings having ultra weather resistance and stain removing property, which were newly developed by our company are introduced.

1. Developed articles

Our company is a pioneer in Japan by developing fluorine-related articles since 1933. On the basis of our accumulated know-how as to fluorine techniques, we have brought out two commercial articles ultra-weather resistive and durable fluorine-containing resins for coatings which are used at field.

(1) Room-curing type fluorine-containing resins for coatings

These are a type for forming a coating film having excellent

property reliability by blending with a curing agent just before the use to be coated and cured, and have been brought chlorotrifluoroethylene type (hereinafter referred to as 3F-type) to market in 1982.

Including this goods, all room-curing type fluorine-containing resins for coatings sold in the conventional market were prepared from chlorotrifluoroethylene as a starting material.

Our company has brought the goods prepared from tetrafluoroethylene as a starting material into market ahead of other companies by considering the following points (refer to Fig. -1).--

(2) Margent of page 54:

--* Manager for Developing New Goods in Chemical Division of DAIKIN

**Chief researcher of Third Research & Development in Chemical Division of DAIKIN--

(3) Lines 15-22, left column of page 55:

--2. Difference in structure

In the fluorine-containing resins for coatings, there are used various starting materials from viewpoints of pigment dispersibility, adherence, flexibility, solvent solubility, cure site, etc. in addition to the fluorine-containing starting materials for giving weather resistance and durability ¹⁾. As clear from TABLE-1, the 4F-type, 2F-type have structures having a high fluorine content.--

(4) TABLE-1 in page 55:

TABLE-1 Difference in Fluorine Content

	Fluorine starting material	Fluorine content/Resin for coatings
4F-type Room-curing type	CF ₂ =CF ₂	30-35 %
2F-type Room-drying type	CH ₂ =CF ₂	40-45 %
	CF ₂ =CF ₂	
	CF ₂ =CFX	
3F-type Room-curing type	CF ₂ =CFCL	around 25 %

(5) Bottom line of page 59:

--**(Literature cited)**

1) Hitoshi MATSUO: SHINSOZAI, July, 1993, pp33--

Documentary Evidence 1

菜
燴

菜
類

四フッ化エチレン系、フッ化ビニリデン系
塗料用フッ素樹脂について

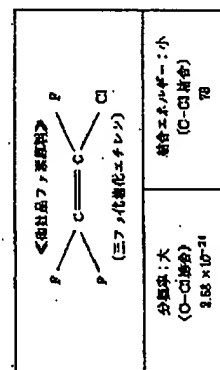
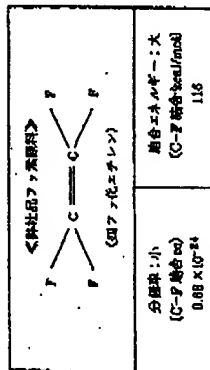
弘光本
景文

これを含め、従来市販されてきた常硬化型塗料用脂肪酸樹脂は、すべて脂肪酸原料として三酸化エチレンを使用したものであった。

弊社は、下記の点を考慮し、四フッ化エチレンを原料としたものを、弊社に先駆けて商品化した

(図-1参照)

すでに市販されている常溫硬化型フッ素樹脂
塗料よりさらに汚れに耐する向上改良を行
う。分鍾率の小さいフッ素を多くすることで、



母国来 1-1 グラフィック

はじめに

近年、瀬戸大橋を初めとする長大橋の建設が増える中、鋼製、海洋構造物、土木構造物などの建設費や補修にかかる多額の費用および塗装・補修工の不足などから、塗料に對しても太陽光線、酸性雨、塩分などの環境下での長期にわたるメンテナンスフリー化の要望、層積が非常に高まってきている。これらのニーズに対応できる耐久性塗料として、常温での施工が可能なフッ素塗料が開発され、屋敷、土木分野および建築、建材分野への応用が広がっている。

本稿では、弊社が新しく開発した超耐候性ととも
に汚染除去性能を有する四フッ化エチレン系
(以下、4F系と略す)とフッ化ビニレン系(以
下、2F系と略す)塗料用フッ素樹脂について以
下紹介する。

一、**製**

弊社は、1933年からフッ素樹脂の開発を手がけてきた日本でのパイオニアであるが、今までに普及したフッ素に関する技術を開発し、現場で使われているフッ素に關する知識・耐久性能・利用方法、2品種を開発した。

(1) 常置型化学処理用フッ素樹脂
使用直前に硬化剤と混ぜて塗装し、硬化反応に
よるより強靱で油脂耐性に優れた結膜を形成させる
タイプで、1982年に三ッ化遷化エチレン系（以
下、F系と略す）のタイプが上市された。

★ダイキン工業(株)化学事業部新技術製品開発部長
★ダイキン工業(株)化学事業部第三研究開発所主席研究員

3 樹脂の特徴

樹脂の一般性能・耐候性をそれぞれ表-2、図-2に示す。

一般物性としては、3F系常溫硬化型と大きな差異はなく、いずれもアクリル系染料と比べ優れた耐久性を示すことがわかる。

いF系の最も大きな特徴の一つは“汚れ”に対する性質である。

汚れ成分が塗膜内部へ浸透すると除去できなくなるが、この要因としては、塗膜の硬さ、汚れ成分と塗膜の親和性などがある。

塗膜が柔らかいと汚れ成分が物理的に内部へ埋まり込み、また、汚れ成分と塗膜成分の相溶性が良いと相互に偶ざり合い、浸透していく結果となる。

3F系と4F系の数種の樹脂を合成し、モデル試験としてカーボンの除去性を試験した。

すなわち、水に分散させたカーボンを窒素上に吹きかけ、乾燥しないように密閉系で40℃、8日間加熱処理した。その後、はげで軽く水洗し、残存カーボンを明度で測定した。

結果を図-3に示す。ここでは、硬さの目安である金属材料の弾性率と汚れの拭取り・性明度を示している。

また、JIS系常溫乾燥型アクリル樹脂でガラスに
多量度（70%）を変えたものにつき、海れの取り
手試験を行った。結果を圖-4に示す。いずれの場
合にも、一般にいわれているように硬いものほど
割れが取りやすいということかわかる。

5.

② 結合エネルギーの比較的小さいC-Cl結合を含まず、結合エネルギーが高いC-F結合とすること、さらに光、熱、薬品に対し安定とする。

⑬ 現在、四フッ化エチレンは多量に生産されており、将来とも安定的に供給できる原料である。

(2) 常態花畑型塗料用フッ素樹脂
20年以上の実績のある高温耐付型フッ素樹脂塗料の原料であるフッ化ビニリデンを主原料として、硬化剤を使用しない、常態で使用できる取扱い性の良い塗料用フッ素樹脂を開発、上市した。

2 製造上の違い

塗料用フッ素樹脂には耐酸・耐水性を受け持つフッ素原料のほかに耐熱分散性、密着性、可塑性、帯電抵抗性、硬化抽化などを考慮した各種原料が使用されている。1、4F系、2F系は、酸-1から最もかなようにフッ素含量の高い清造としてい

ア、署名書の正しい

7. 系名	7. 系材料	7. 系重量/燃料消耗
0.0 系・普通型	CF 2 = CF 2	30 ~ 35 磅
2.0 系・普通型	CH 2 = CF 2 CF 2 = CF 2 CF 2 = CHX	40 ~ 45 磅
3.0 系・普通型	CF 2 = CF 2L	45 磅前後

表-2 陽性樹性

[illegible]

55

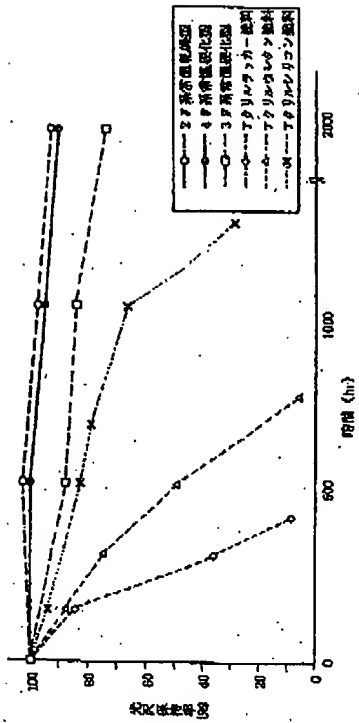


図-2 促進劣化性

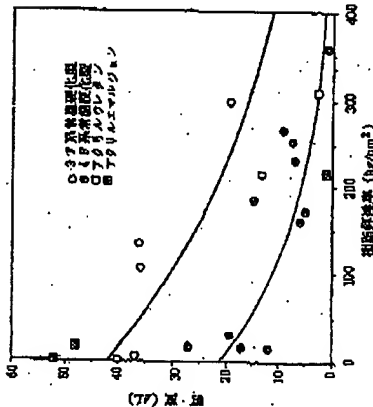


図-3 樹脂含有率とカーボン汚染の関係

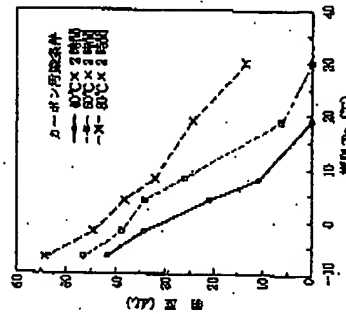


図-4 樹脂 Tg とカーボン汚染の関係

さらに、図-3で3F系の樹脂と4F系の樹脂では、同じ含有率でも樹脂成分により汚れの拭取り性には差があることがわかる。これは、4F系のほうが、フッ素含量が多いため、一般の汚れ成分との親和性が少なく、塗膜内部へ浸透しにくくなっていることを示唆している。

写真-1は、油性マジックの除去性である。塗膜に油性マジックで書いた後、1日後アルコールで拭取り性を試験した。
4F系のフッ素樹脂は、優れた除去性を示すが、これもマジック成分と樹脂の親和性が、汚れ

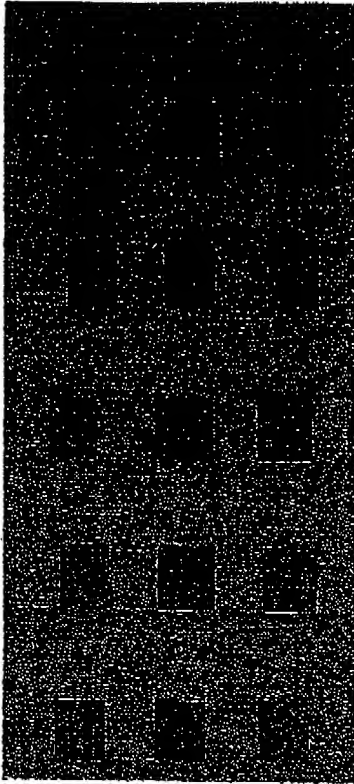


写真-1 マジック汚染性評価 4F系常速硬化型 3F系常速硬化型 アクリルシリコン樹脂 アクリルウレタン樹脂

写真-1 マジック汚染性評価
塗料：和アルミ
乾燥・硬化：スプレー後、80℃1日

4 選択基準

4F系常速硬化型、2F系常速硬化型のいずれも長期耐久性に優れたフッ素樹脂塗料であるが、表-3に両者を比較した場合の選択の目安を参考までに示す。

5 塗膜事例の紹介

実際に4F系、2F系が塗膜された事例を、以下写真を中心に紹介する。

(1) 国道1号東山トンネル (写真-2)

汚れの非常に多いトンネルの内壁に試験塗料を、追跡調査で4F系の汚れ除去性が良いことが確認された。

一般に汚れ除去性が良いとされるアクリルシリコン系との比較のため、平成5年6月～7月にかけて約1,000 m²の追跡調査がされた。今後、追跡調査を行っていく予定である。

(2) 建設省近畿大規模修繕 (写真-3)

2F系常速硬化型としては、建設省初めての試験となったが、硬化剤の計量の必要もなく、速乾性で作業時間が良い点が好評であった。また、同じ乾燥型の強化ゴム樹脂塗料と比較しても、はけ塗り、ローラ塗りではけ目、引張りがなく、塗

鋼網塗料 Vol. 21 No. 4

表-3 選択基準

2F高常温乾燥型	選択項目	4F高常温乾燥型
○	← 鋼 網 塗 料 →	○
○ (70-80)	光 沢	○ (75-85)
○	肉 厚 5 ㎜	○
○ (乾燥温度30℃まで)	防 錆 性	○ (乾燥温度30℃まで)
○ (乾燥・耐70℃以上)	耐 腐 蝕 性	○ (乾燥・耐70℃以上・耐腐)
○	耐 熱 性 優 越 性	○
○	可 使 時 間 (40分タイプ)	○
○	リ コ ー ト 性	○

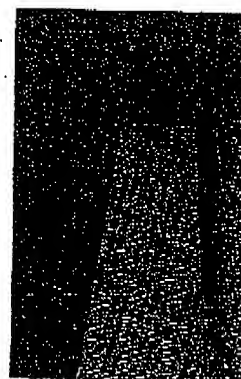


写真-2 岡山1号東山トンネル内壁
H 3.10 栄昌興施工
4F高常温乾燥型

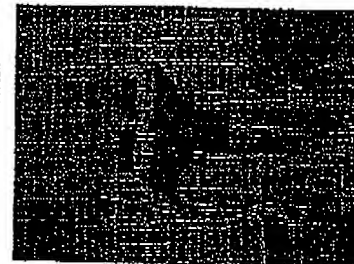


写真-3 淀川大規模改修工事
H 3.12 ~ H 4.3 施工
2F高常温乾燥型

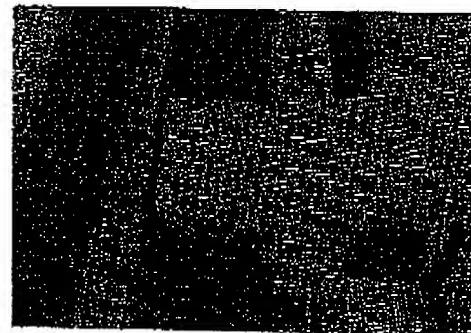


写真-4 東京外環状線PA橋脚
H 5.3 施工
2F高常温乾燥型

材料が馴染みやすいという点も増進できた。残った塗料は後日ロスなく再使用できた。

(3) その他の土木コンクリート分野 (写真-4、写真-5)

7mmカリ骨材反応の防止と、浸透阻害防止で、コンクリート保護の用途に、シラン系防水

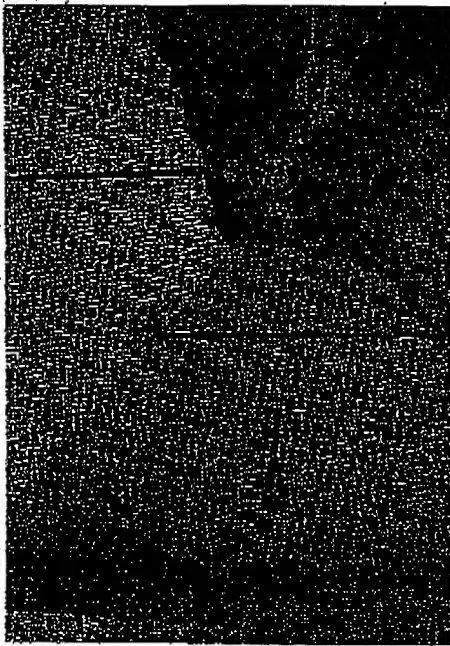


写真-5 中央高速道路PA退音壁
H 4.3 施工
2F高常温乾燥型

止剤を下塗りに2F系常温乾燥型フッ素塗料を上塗りした塗装システムを開発し、高速道路側溝壁、橋桁、欄干、退音壁への塗装実績を積み重ねている。

コンクリート外観を損なわない濡れ防止工法として、3F系常温乾燥型より仕上がり感が良く、また、ローラ、はけ塗りの作業性の良さが好評である。

おわりに

今回、汚れ対策を重ねた塗装をテーマに4F

系、2F系塗料用フッ素樹脂の片面紹介ができ、関係者の方々に深く感謝致します。

何分にも開路してから日が長く、長期的な実績面では不十分な所もありますが、関係各位のご指導を頂くとともに、市場ニーズに的確な対応をしていくべくフッ素樹脂の更なる開発に取り組みんでいます。

(備考文庫)

1) 本誌 H 2 新装版、1993.7, p. 38

DOCUMENTARY EVIDENCE 2

JP10-88010

Published: April 7, 1998

--Translation-in-part--

[0048]

The fluorine-containing resins or fluorine-containing polyol resins are commercially available and are difluoro-type polyvinylidene fluorides (PVDF), trifluoro-type fluoroethylene vinyl ether copolymers (FEVE) and tetrafluoro-type FEVE. The PVDF types are available from, for instance, Elf Atochem as KYNAR 500. Since containing no hydroxyl group, this is used by blending with the above hydroxyl-containing acrylpolyol resin. As the trifluoro-type FEVE, there can be used, for instance, LUMIFLON series from Asahi Glass Co. Ltd., FLUONATE series from Dainippon Ink Chemicals Co. Ltd., SEFLARCOAT series from Central Glass Co. Ltd., etc. As the tetrafluoro-type FEVE, there can be used ZEFFLE series commercially available from DAIKIN INDUSTRIES, Ltd., etc. ...--

Documentary Evidence 2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88010

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日



(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	FI
C 08 L 101/06		C 08 L 101/06
B 05 D 7/24	3 0 2	B 05 D 7/24 3 0 2 Y
C 08 L 75/04		C 08 L 75/04
83/04		83/04
C 09 D 201/06		C 09 D 201/06

審査請求 未請求 請求項の数28 FD (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-263005	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月17日	(72) 発明者	水谷 啓太 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	山川 欣哉 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	沢田 治彦 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 赤岡 通夫 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い水準の耐雨だれ汚染性、加工性、貯蔵安定性、耐薬品性そして硬度を有する塗料組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ヒドロキシル価が5乃至300 のヒドロキシル基含有フィルム形成樹脂と、(B) 該フィルム形成樹脂 (A) より溶解度パラメータ値が0.5以上小さい第1の硬化剤と、(C) 該フィルム形成性樹脂

(A) より溶解度パラメータ値が大きいか等しいかまたは0.5未満小さい第2の硬化剤と、そして (D) 固形分として一般式: $(R^1)_n - Si - (OR^2)_4-n$

... (式中、 R^1 は C_{1-10} アルキル、エポキシアルキル、アリールまたはアルケニルであり、 R^2 は C_{1-10} アルキルであり、nは0、1または2である。) のアルコキシシラン化合物の少なくとも1種の部分加水分解縮合物と、を必須成分として含んでいる硬化性樹脂組成物。なお、(D) 成分のテトラメトキシシランの部分加水分解物をシランカップリング剤により処理してもよい。

(7)

特開平10-88010

11

芳香族ジカルボン酸およびその無水物；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸があげられる。さらに、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類；および対応するヒドロキシカルボン酸や、p-オキシエトキシ安息香酸などの芳香族オキシモノカルボン酸；トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸を小割合で含むことができる。

【0039】アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSアルキレンオキシド付加物のほか、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 2-オクタデカンジオールなどの側鎖を有する脂肪族グリコールがある。アルコール成分はまた、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールの小割合を含んでもよい。

【0040】ポリエステルポリオール樹脂は、必要な他の成分（シリコーン成分をアクリル成分）を結合させてもよい。例えば、ヒドロキシル基を持つ（ポリ）シロキサンをアルコール成分として酸成分と通常の縮合反応で、シリコーン成分を導入できる。このような樹脂は市販もされており、例えば日立化成工業から、TA22-293J（ヒドロキシル価約170、 M_n は約2400）として入手できる。

【0041】（変性）フッ素系ポリオール樹脂
フッ素系ポリオール樹脂としては、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（a）、フルオロオレフィンモノマー（b）、および必要に応じて他のラジカル重合性不飽和モノマー（c）とを共重合させて得られるものである。

【0042】ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（a）の例は、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテルなどのヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー；エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテルなどのヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー類などがあげられる。

12

【0043】フルオロオレフィンモノマー（b）の例は、いわゆる二フッ化オレフィンモノマー、三フッ化オレフィンモノマー、四フッ化オレフィンモノマーがあり、具体的にはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレンなどがあげられる。

【0044】他のラジカル重合性不飽和モノマー（c）は、要求される塗膜物性に依じて公知のモノマーから適宜選択できる。例をあげると、エチレン、プロピレン、イソブチレンのような α -オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルのようなビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニルなどのビニルエステル類；酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニルなどの脂肪族イソプロペニルなどの脂肪族イソプロペニルエステル類などがあげられる。

【0045】また、フッ素系ポリオール樹脂には必要に応じて、酸価を持たせられる。その方法は、フッ素系ポリオール樹脂のヒドロキシル基の1部と、多価基酸無水物（例えば、無水コハク酸など）を常法で付加反応させればよい。

【0046】さらに、フッ素系ポリオール樹脂としては、ヒドロキシル基を持たないフッ素系ポリマー、例えば（b）のみ、または（b）と（c）を共重合させて得られるポリマーに、前述したアクリルポリオール樹脂をブレンドしたものも含むこととする。

【0047】ブレンドするアクリルポリオール樹脂は、上記ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（a）および/または、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルのようなヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー類；アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類；または、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸類；ステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー類；アクリル酸またはメタクリル酸のアミド化合物およびその誘導体のようなアミド類；アクリルニトリルやメタクリルニトリルを共重合させて得られるものであってよい。

【0048】フッ素樹脂またはフッ素系ポリオール樹脂は市販されており、二フッ化型ポリビニリデンフルオリド（PVDF）系、三フッ化型フルオロエチレンビニルエーテル共重合体（F EVE）系、四フッ化型F EVE系がある。PVDF系は、例えば、カイナ-500としてエルファトケム社から入手できる。このものはヒドロキシル基をもたないため、上記ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂をブレンドして用いる。三フッ化型F EVE系は、例えば、旭硝子（株）のルミフロンシリーズ、大日本インキ化学工業（株）のフルオネートシリ

50

13

ーズ、セントラル硝子(株)のセフラルコートシリーズなどが使用できる。また、四フッ化型FEVE系は、ダイキン工業(株)からゼッフルシリーズとして市販されているものなどが使用できる。その他、いわゆるフッ化アクリル樹脂として、東レ(株)から市販されるコータックスも使用可能である。これらのものはそのまま、あるいは必要に応じて、ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂とブレンドし、ヒドロキシル価を調整することにより用いることができる。

【0048】好ましいフッ素系ポリオール樹脂は、耐久*10

$(R_1)_x(R_2)_ySi(O)_{(4-x-y)/2} \cdots (1)$

【0052】ここで、 R_1 はメチル、 C_{1-10} アルコキシ、アリール、水素、アリールオキシ、鎖中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合もしくは炭素-炭素不飽和結合を含む C_{1-10} の一面の有機基であり、 R_2 は鎖中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合もしくは炭素-炭素不飽和結合を含みかつ末端にアルコール性水酸基を有する一面の有機基であり、 m 、 n は $0 < n < 4$ 、 $0 < m < 4$ で、かつ $2 \leq n+m \leq 4$ の条件を満たす正の実数を意味する。この組成式(1)にあてはまるシリコーンポリオール樹脂は、特開平2-61481※

$(R_1)_x(R_2)_ySiO_{(4-x-y)/2}-(R_1)_zSiO_{(4-z)/2}-(R_1)_w(R_2)_vSiO_{(4-w-v)/2}-SiO_{(4-w-v)/2}(R_1)_u(R_2)_t$

【0054】を有し、 R_1 がメチルまたはフェニルであり、 R_2 が該した $HOC_2H_4OC_2H_4-$ であり、 x は0または1、 y は1~20であり、 z は1~10であり、 R_1 としてフェニルを10~50モル%含むシリコーンポリオールが他の樹脂との相溶性が良いのでさらに好ましい。

【0055】式(2)に該当する具体的シリコーンポリオールの例は、上で引用した特開平2-61481に記載されている。

【0056】このシリコーンポリオール樹脂は他のポリオール樹脂を組み合わせる用いられる。そのような樹脂は、ヒドロキシル基を含み、ヒドロキシル価が5~300、好ましくは30~200あればよく、その種類には特に制限はない。例えば、該アクリルポリオール樹脂、該ポリエステルポリオール樹脂、該フッ素系ポリオール樹脂などが用いられる。また、アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ビスフェノールAとエピクロヒドリンから得られるエポキシ樹脂なども使用可能である。シリコーンポリオール樹脂は他のポリオール樹脂とブレンドしてもよいし、また、全量またはその1部をあらかじめ反応させてもよい。その方法は、例えば、ヒドロキシルアルキル基をもつトリシロキサンに不飽和二重結合とヒドロキシル基以外の官能基を有する化合物、例えば、マレイン酸無水物のような化合物を反応させて、不飽和二重結合をもつ成分を組み入れ、この部分とアクリルやビニルモノマーなどの二重結合部分とを付加重合させることにより、両者を結合させることができる。

(8)

特開平10-88010

14

*性の観点から、四フッ化型FEVE系、三フッ化型FEVE系である。

【0050】(変性)シリコーンポリオール樹脂

ここでいうシリコーンポリオール樹脂とは、分子内に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するオルガノポリシロキサンを指し、変性シリコーンポリオール樹脂とは、該オルガノポリシロキサンに他の樹脂をブレンドまたはグラフトしたポリオール樹脂を指す。

【0051】このようなオルガノポリシロキサンは次の組成式で表すことができる。

※に記載されている。その開示を参照としてここに取り入れる。組成式(1)の樹脂の中でも R_1 が $HOC_2H_4OC_2H_4-$ 、 R_2 がメチル、プロピルまたはフェニル、 n および m は、 $0 < n < 2$ 、 $0 < m < 2$ で、かつ $n+m < 3$ を満足する正の実数であるものが製造の容易さ、塗装作業性、硬化性の面から好ましい。とりわけ、式(2)

【0053】

【化1】

【0057】シリコーンポリオールと他のポリオール樹脂の組み合わせ比は、シリコーンポリオール樹脂3~70重量部に対して、他のポリオール樹脂97~30重量部のように広い範囲で可能である。好ましくは、前者5~40重量部に対して、後者95~60重量部である。シリコーンポリオール樹脂の比率が下限を切ると、シリコーンによる特性(例えば、耐熱性、耐薬品性など)の特性が十分発揮されない。また、その比率が上限を越えると、樹脂の相溶性が低下する。

【0058】これらの樹脂と組み合わせることにより、シリコーンポリオール樹脂と他の添加物質との相溶性や顔料分散(安定)性、目的の塗膜に応じた種々の物性(例えば、密着性、伸び、硬度など)が調整できる。

【0059】SP値は、2種の硬化剤を樹脂(A)のSP値との差を基準にして選択しなければならないので、9.5~12、好ましくは10.4~12、最も好ましくは11~12の範囲内であることが望ましい。樹脂(A)として2種以上の樹脂をブレンドして用いる場合はSP値はその加重平均値を意味する。

【0060】ここで、SP値(溶解度パラメーター)は溶解性の尺度となるものであり、次のようにして測定される。参考文献SUH, CLARKE(J. P. S. A-1, 5, 1871-1881(1967))

・測定温度 20℃

・サンプル 樹脂0.5gを100mlビーカーに秤量し、良溶媒10mlをホールビペットを用いて加え、マグネティックスターラーにより溶解する。

50

DOCUMENTARY EVIDENCE 3

Hitoshi MATSUO, "SHINSOZAI", July, 1993, pp33-36

Title: Fluorine-containing resin for coatings

--Translation-in-part--

Lines 4-23 in right column of page 34:

LUMIFLON

Lumiflon is an amorphous polymer obtained by co-polymerization reaction of a fluoroolefin and a plurality of vinyl ethers having a functional group. As shown in Fig. 1, it is an alternate copolymer of the fluoroolefin and vinyl ethers, and since the thermally- and chemically-stable fluoroolefin parts are regularly arranged and the relatively unstable hydrocarbon vinyl ether parts are electrically and configurationally blocked, it is chemically stable and has high weather resistance. And by changing functional groups and relative proportions of the vinyl ethers, it is easy to adapt solubility to organic solvent, curing properties, affinity to curing agent and pigment, and transparency, gloss, hardness, flexibility, etc. to their desired properties. The basic properties of LUMIFLON are shown in TABLE 4.

Page 35, TABLE 4

TABLE 4 Basic properties of FUMIFLON

Gravity	1.4-1.5
Average molecular weight (GPC method)	Mn=2,000-100,000 Mw=4,000-200,000
Fluorine content	25-30 wt%
OH value	0-150 mgKOH/g
Oxygen	0-30 mgKOH/g
Glass transition temperature	18 °C - 70 °C
Melting point	Non (amorphous polymer)
Thermal decomposition temperature	240-250 °C
Solubility parameter (Calc.)	8-9

Note of the translator: "Oxygen" (酸素) is Japanese miss-typewritten of --Acid value-- (酸価). See its unit.

Documenta Evidence 3

記事
連番 0 13

Special

特集：最近のフッ素樹脂の開発状況

塗料用フッ素樹脂

フッ素樹脂塗料はPVDF系が既に20年の耐候性を実証し、メンテナンスを含めるとトータルコストで有利な点が評価され、順調に伸びている。特に10年前、FEVE系塗料が登場して常温硬化ができ、光沢等の表面特性に優れている点を武器に、橋梁や海洋構造物のような重防食分野、自動車や航空機のような車輪分野へと用途が広がった。さらに「地球に優しい技術の開発」という要請に答えるべく、より一層の高機能化、水系塗料の開発に力を注いでいる。ここではその進捗状況を中心に述べる。

旭硝子中央研究所

松尾 仁



BEST AVAILABLE COPY

はじめに

これからの新素材開発には「地球に優しい」という条件が必須である。これはフロン問題・地球温暖化・環境汚染問題等を解決できる技術の開発が強く望まれているという事を意味する。地球温暖化や環境汚染問題の原流は従来から課題となっていた省資源・省力化であり、その意味で超耐候性フッ素樹脂塗料はその要請に答えた製品であり、20年前に開発された焼付けタイプのポリフッ化ビニリデン(PVDF)が高層建築物で実績をつくり、10年前に溶剤可溶で常温硬化も可能なFEVE系塗料が登場して以来、用途は橋梁・煙突・海洋構造物等の重防食塗料や自動車用・航空機用塗料等々へと拡大し、順調な伸びを示している。今後は環境汚染に直に対応すべくハイソリッド化や水性化が必要である。ここではFEVE系塗料を中心にフッ素樹脂塗料の最近の動向を述べる。

フッ素樹脂の特性

フッ素(F)はあらゆる元素の中で最も大きな電気陰性度を有し、水素原子に次いで小さな原子半径と低い分極率を有する元素である。その結果、C-F結合含有フッ素樹脂は表1に示すような多彩な特性を有し広い分野に用途を持つ。まず、C-F結合が安定であるためフッ素樹脂は極めて高い熱的・化学的安定性を有する。またC-F結合が短かく分極を受けにくいことからフッ素樹脂は非粘着性、低摩擦性及び撥水撥油性等の表面特性や低誘電率、

電気特性あるいは低屈折性等のバルク特性を示す。

フッ素樹脂の塗料への展開

表2に、主な現行フッ素樹脂の構造と塗料として使用する場合の塗料形態及び加工焼成温度を示す。これらの樹脂は結晶性であり、溶剤に溶解しないので水分散、有機溶剤分散または粉体の形態をとる。例えば代表的なフッ素樹脂であるPTFEは結晶化度が70%以上であり、融点327°C、380°Cでも10⁻⁴ FEVE樹脂「ルミフロン」であった。ボイズの高い溶融粘度を示し、流動性

表1 フッ素樹脂の構造と特性

フッ素樹脂の特性	特性の由来	応用物性	用途
樹脂骨格の安定性	C-F 原子間の強い結合力	① 耐熱性 ② 耐薬品性 ③ 耐酸性	フライパン、ホットプレート 高耐熱性塗料
特異な界面特性	① F原子の小さい結合半径 ② F原子の低分極性 (→弱い分子間力)	① 非粘着性 ② 撥水撥油性 ③ 低摩擦性 ④ 高気体透過性	繊維の防汚、防水加工 留すべり性屋根材 酸素富化膜
優れた電気特性 光学特性	① F原子の低分極性	① 高絶縁性 ② 低誘電率 ③ 低屈折率	電線被覆材 高周波用基板 染色効果処理

表2 現行フッ素樹脂の塗料への応用

名 称	構造式	塗料形態	融 点 (°C)	加工焼成 温度(°C)
ポリフッ化ビニル (PVF)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	有機溶剤 分散	200~210	240
ポリフッ化ビニリデン (PVDF)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	有機溶剤 分散 粉 体	170	260~280
ポリ塩化三フッ化エチレン (PCTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	水分散	210~212	250~260
ポリ四フッ化エチレン (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	水分散	327	380~435
四フッ化エチレン-六フッ 化プロピレン共重合体 (FEP)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{CF}_3 \end{array}$	水分散 粉 体	260~275	320~350
エチレン-四フッ化エチ レン共重合体 (ETFE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	粉 体	270	280~350
エチレン-塩化三フッ化 エチレン共重合体 (ECTFE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	粉 体	245	260~270
四フッ化エチレン-パー フルオロアルキルビニル エーテル共重合体 (PFA)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{\text{n}} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{F} \quad \text{O} \quad \text{P} \\ \quad \quad \quad \text{C}_n\text{F}_{2n+1} \end{array}$	粉 体	302~310	330~420

が極めて小さく、塗膜欠陥の少ないコーティングを行うのは容易でない。

溶剤可溶性常温硬化型 フッ素樹脂

PVDF は融点が170°Cと低い故、上記フッ素樹脂の中では塗料用として最も適しており、耐候性は既に20年の実績があり、超耐候性塗料として定着している。但、焼付けタイプであり、塗装コストが高い、補修できない等の問題点があった。それを解決したのがその後 PVDF もアクリルと混合し、溶剤可溶性品種として上市しているが、表3に示すように各社 FEVE 系塗料

を開発してきており、今や主流のフッ素樹脂塗料になりつつあると言えるであろう。

ルミフロン

ルミフロンはフルオロオレフィンと官能基を有する複数のビニルエーテルとの共重合反応によって得られる非晶質ポリマーである。図1に示すようにフルオロオレフィンとビニルエーテルとの交互共重合体であり、熱的・化学的に安定なフルオレフィン部位が規則的に配列し、比較的不安定な炭化水素系ビニルエーテル部位を電子的・立体的に保護しているため、化学的に安定であり、耐候性が高い。そして、ビニルエーテルの官能基及びそれらの相対量比を変えることにより、有機溶剤への溶解性、硬化特性、硬化剤や顔料との親和性及び塗膜の透明性・光沢・硬度・可撓性等を要求される物性に容易に対応させることができる。表4にルミフロンの基本物性を示す。また図2においてルミフロンと PVDF 及びウレタンアクリルとの特性比較を行った。ルミフロン塗料は PVDF 系塗料の耐候性に加えてアクリル系とほぼ同等の

表3 FEVE系塗料用フッ素樹脂

会社名	商品名	ポ リ マ ー 構 造
旭硝子	ルミフロン	$-(\text{CF}_2\text{CFX}-\text{CH}_2\text{CH})-$ OR
D I C	フルオネート	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CH})$ OCOR OR
セントラル 硝 子	セラルコート	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)$ OCOR OR
ダイキン	C-1	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CH})$ OR OR
三井石化	トリフロン	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CH})$ OR SiOR ₃
ATO CHEM	KYNAR-SL KYNAR-ADS	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-, -(\text{CF}_2\text{CF}_2)-/\text{ACRYLICIS}(90/20)$ $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-, -(\text{CF}_2\text{CF}_2)-, -(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-/\text{ACRYLIS}$ (60/40)

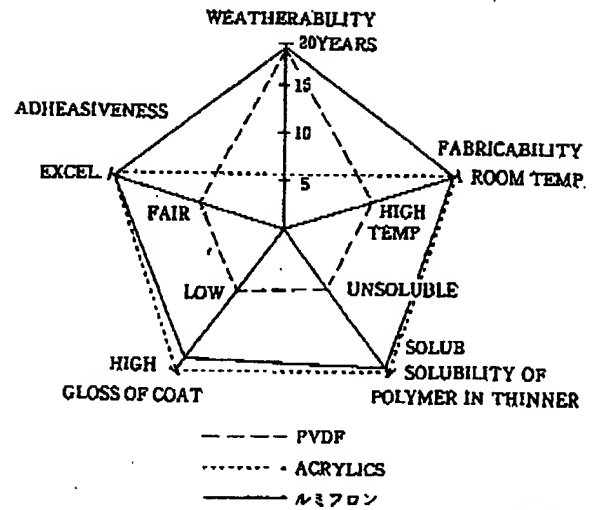
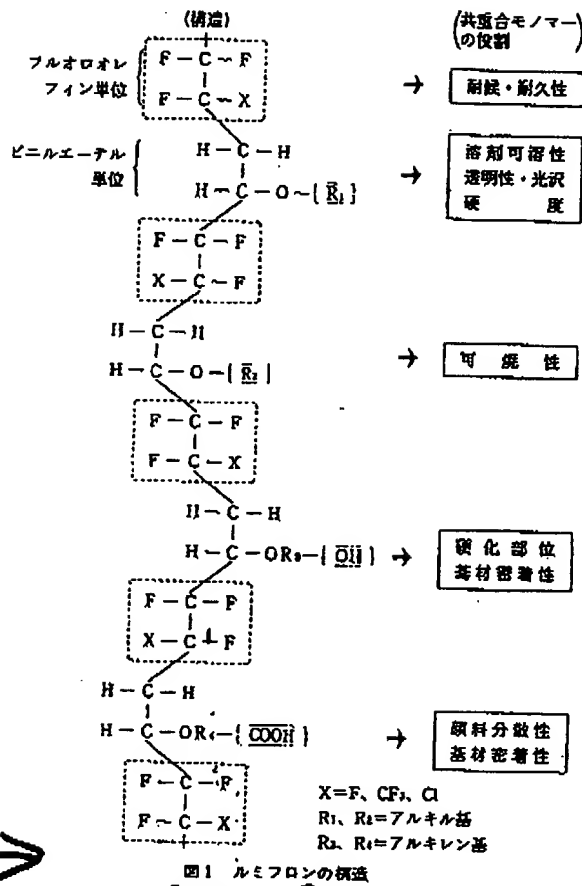


図2 ルミフロン、フッ化ビニリデン及びブレンクアクリルの特性比較

表1 ルミフロンの基本物性

比 重	1.4~1.5
平均分子量(GPC法)	M _n =2,000~100,000 M _w =4,000~200,000
フッ素含有量	25~30wt%
OH 価	0~150mg KOH/g
酸 価	0~30mg KOH/g
ガラス転移温度	18°C~70°C
融 点	なし(非結晶性ポリマー)
熱分解温度	240~250°C
溶解度パラメーター(計算値)	8~9

施工性、密着性、仕上がり観を有しており、自動車を始めとする新しい用途への展開が図られた。最近、ルミフロンは自動車・航空機用にユーザーの要求に対応して新製品を開発した。また環境問題に対応して水系塗料を開発したので以下に述べていく。

車両用途の新製品

ルミフロンは1988年に自動車に世界で初めて塗装され、ワックスを掛けなくとも撥水性がある、水洗いで光沢が回復する、汚れの落ちやすさは新車時と変わらない等々の反響があり順調に伸びてきた。さらに最近、ユーザーの要求は耐擦傷性・耐酸性雨性・ワックスフリー性等々多様化している。ルミフロンは本来その機能を持っているが、

表5 耐擦傷性

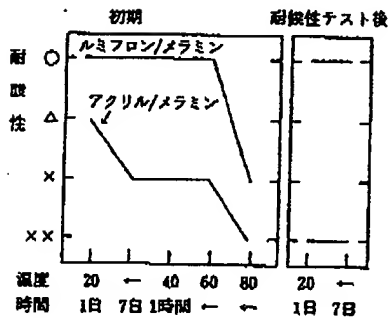
試験条件	コンパウンド磨き傷			クレンザー磨き		洗車ブラシ傷
	Rmax (m)			目 視	光沢保持	
材 質	磨きなし	極 細	細 目	目 視	光沢保持	目 視
現 行 品	0.48	0.78	0.92	×	42.0	×
フ ッ 素	0.34	0.56	0.48	○	91.4	△

分子量の制御、OH 価の制御、柔軟側鎖の導入等の改良を行い新製品を開発した。表5、図3、4に結果を示す。図3の耐擦傷性テストはQUV1000時間である。本新製品はさらに航空機、新幹線、私鉄の車両に塗装されている。航空機はさらに耐擦傷性の改良を要求されていたが、最近、現行品の2倍の耐擦傷性を有する製品を開発した。

水系塗料

水系塗料としてエマルジョン塗料及

び水溶性電着塗料を開発した。いずれの塗料も高耐候性と常温硬化性を両立させるために従来の溶剤型ルミフロンポリマーと同様の基本骨格とした。エマルジョン塗料はフルオロオレフィンとビニルエーテルとを乳化共重合することにより作製した。開発のポイント、乳化剤の選定とポリマー骨格への親水基の導入であった。乳化剤はアニオン系とノニオン系の併用が最も効果があった。また、ポリマー骨格に親水性長側鎖を導入すると、飛躍的に安



H2SO4 10% 水溶液 スポット試験

図3 耐酸性

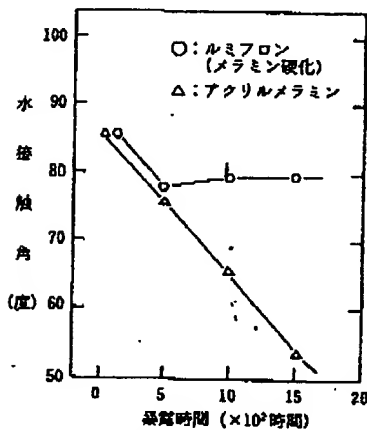


図4 撥水性

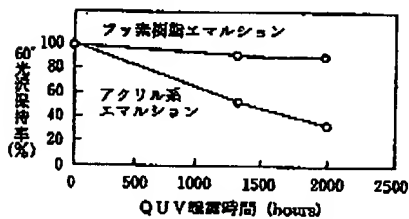
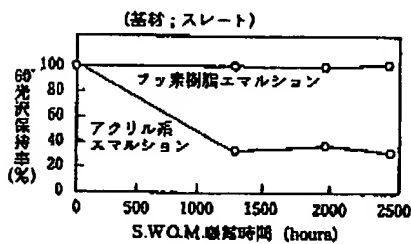


図5 ルミフロンエマルジョン塗装品の促進耐候性試験結果

表6 ルミフロンエマルジョンの基本特性

外 観	乳白色エマルジョン
主 成 分	フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体
濃 度	50+1%
P H	8+1%
イオン性	アニオン性
平均粒子径	0.1~0.2
最低成膜温度 (MFT)	20°C
化学的安定性 (10%CaCl ₂)	良好
機械的安定性 (5000rpm, 5分)	良好

表7 ルミフロンエマルジョンの塗料配合例

原料配合A			部 数
顔 料	CR-99 OR CR-97 (TiO ₂)		57.0
分 散 剤	Discol-H-14N	0.5phr	2.9
増 粘 剤	FSアンチフォーム013B	0.56phr	2.1
	純 水		38.0
			100

レットダウン配合B			部 数
造 膜 剤	フッ素樹脂エマルジョン	NV=50wt%	97.2
	チキサノール Cs-12	5 phr	2.4
	レオビス CR	0.78phr	0.4
			100

最終塗料配合		部 数
原料配合A		6.8
レットダウン配合B		93.2
		100

定性が向上することを見出した。表6にルミフロンエマルジョンの基本特性を、表7に塗料配合例を示す。基本的にはアクリルエマルジョンのそれとほとんど同じである。図5にサンシャインウェザーメーターによる促進耐候性試験のアクリル系エマルジョンとの比較データとの比較データを示す。溶剤型と同様に高い耐候性を示すことがわかる。電着塗料は、ルミフロンポリマー基本骨格にカルボキシル基を導入し、その酸価、分子量、或いは希釈溶媒等を最適化することによって得られる。現在、アルミサッシを中心に塗装されている。

今後の展開

超耐候性塗料としてフッ素樹脂塗料

が促進試験でなく実績によってようやくその評価が定着してきた。例えば、本四公団「鋼橋等塗装基準・同解説」の改訂版にてフッ素樹脂塗料が採用される、日本道路協会発行の「鋼道路橋塗装便覧」にスペックインする等々。さらに車輛用品種の高機能化により航空機への本格的展開、水系塗料の高性能化による中低層ビルや一般住宅への展開が今後期待され、それには更なるブレイクスルー技術の開発が必須である。

—— 筆者連絡先 ——

松尾 仁
旭硝子株式会社中央研究所
研究開発統括担当部長
〒221 横浜市神奈川区羽沢町1150
TEL: 045-334-6005
FAX: 045-334-6189

Documentary Evidence 4

'Lumiflon':* A Novel Fluoropolymer Resin for Durable High Performance Coatings

W. R. Symes and J. H. Conti-Ramsden,

Fluoropolymers such as polyvinylidene fluoride (PVdF) and polyvinyl fluoride (PVF) are generally acknowledged to offer the ultimate in durability for many coatings applications. However, their use as binder resins in paints and varnishes has been severely limited by the insolubility of the polymers, the need for the use of high temperatures in their application and their inability to produce a glossy finish. Against this background, fundamental research by Asahi Glass in Japan has led to a new range of soluble room temperature curing fluoropolymer resins with exciting potential in high performance coatings which are extremely resistant to weathering and retain their original appearance over an expected life of more than twenty years.

ICI is the sole distributor in the European market for these fluoropolymers, available under the tradename 'Lumiflon'.

'Lumiflon' resins are soluble in a range of typical solvents and are unique in offering a highly glossy film which can be cured by chemical crosslinking with suitable hardeners at ambient temperatures on site and also under stoving conditions in the factory. Paints based on 'Lumiflon' resins can be used for temperature sensitive substrates such as concrete and plastics as well as metals such as steel and aluminium. The introduction of this new range of resins greatly increases the freedom of architects and engineers in designing prestige buildings and protecting industrial plant by giving a durable, attractive finish while making maintenance easier and less costly.

The structure and properties of 'Lumiflon' polymer

'Lumiflon' polymer is prepared by solution polymerisation of the fluoro-olefine and selected vinyl ethers. Copolymerisation is exclusively alternating, as illustrated in Figure 1, since conditions are such that homopolymerisation cannot occur. The vinyl ethers are crucial in introducing solubility and chemical reactivity to the resin and the stable fluoro-olefine unit protects the less stable vinyl ether units from chemical attack, thereby ensuring the excellent durability of 'Lumiflon' resins.

* 'Lumiflon' is a trademark of Asahi Glass Co. Ltd. for soluble fluoro-resins. 'Lumiflon' is manufactured by Asahi Glass and marketed by Imperial Chemical Industries plc in UK and Europe.

Table 1. Key properties of 'Lumiflon' polymers.

Fluorine content	25 - 30 wt%
OH value	47 - 52 mg KOH/g
COOH value	0 - 5 mg KOH/g
Molecular weight*	$M_n = 0.8 \times 10^4 - 6 \times 10^4$ $M_w = 1.0 \times 10^4 - 15 \times 10^4$
Specific gravity	1.4 - 1.5
Morphology	Glass (Tg = 20 - 50°C)
Decomposition temperature	240 - 250°C
Solubility parameter	8.8 (calc d)

* Measured by GPC

Table 2. Properties of various grades of 'Lumiflon' resins.

Grade	LF 100	LF 200	LF 302	LF 400	LF 554
Properties					
Nonvolatile Content (wt%)	50	60	50	50	40
Specific gravity	1.08	1.13	1.08	1.08	1.05
OH (mgKOH/g) value	26	32	24	24	21
Acid (mgKOH/g) value	0	0	0	2.5	2
Viscosity (CPS) (25°C)	5000	4000	800	800	8600
Tg(°C)	40-45	40-45	40-45	40-45	20
Characteristic	Brush roll coating - high Viscosity	Spray coating - low Viscosity	Clear coating - UV absorbing	Organic pigmented - acid containing coating	Coil coating - fast cure, flexible
Solvent	Xylene	Xylene	Xylene	Xylene	Solvesso 150; Cyclohexanone (80:20)

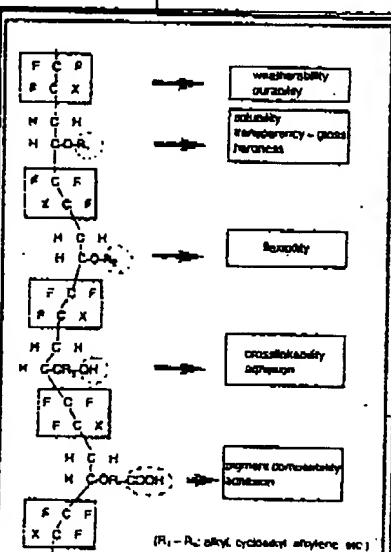


Figure 1. Molecular structure of 'Lumiflon' polymers.

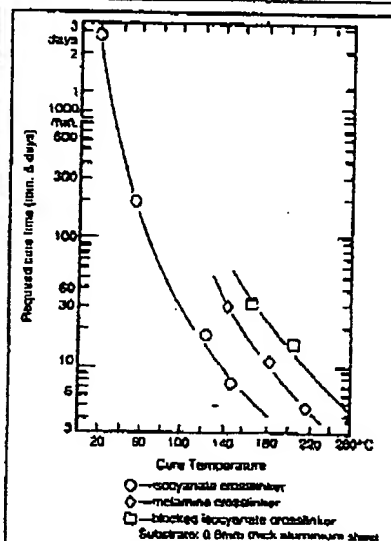


Figure 2. Cure time for 'Lumiflon' resins at various temperatures.

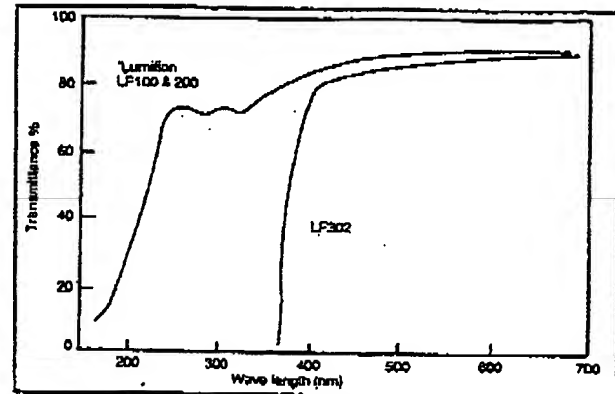
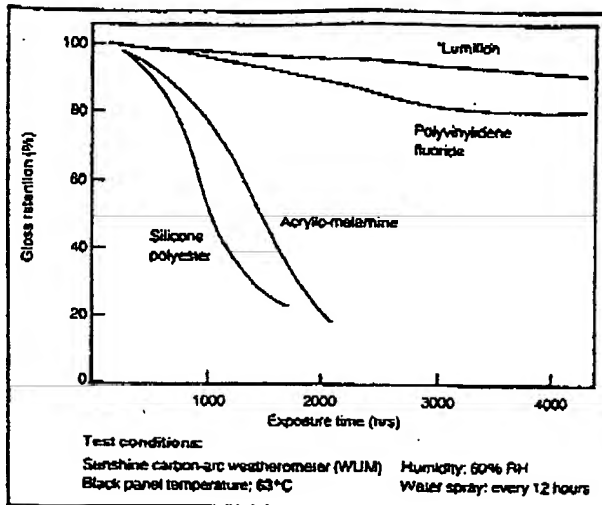


Figure 3 (above): UV radiation stability — light transmittance of clear Lumiflon resin 25 micron films

The choice of vinyl ethers is critical for key resin properties such as solubility, pigment and hardener compatibility, curability over a wide range of temperatures, gloss, flexibility and adhesion to a variety of substrates.

Some of the key properties of Lumiflon polymer are given in Table 1.

It is the novel structure of the polymer which gives 'Lumiflon' resins their versatility. Five grades are available, as shown in Table 2, for the manufacture of coatings which can variously be applied by spraying, brushing, dipping, rolling or silk screen printing.

Paint formulation and application

The most extensive work on paint formulations using 'Lumiflon' resins has been carried out in Japan. Equivalent formulations have been developed for the European market and typical examples for different cure conditions are illustrated in Table 3.

Because of their reactivity, 'Lumiflon' resins are used as two component systems — resin and curing agent (hardener). For ambient temperature curing coatings it is necessary to use an isocyanate as the curing agent (for example as shown in Table 3 Formulation No. 1). The coating formulation and the curing agent are supplied separately and mixed immediately prior to use. The paint film then cures by chemical crosslinking between resin and isocyanate. The made up formulation should be used within eight hours of mixing the two components. Where a stoving finish is required (for example, Table 3, formulation No. 2 or 3), a blocked isocyanate or a suitable melamine can be used as the curing agent. In these cases, the curing agent only reacts with the resin at high temperature and so can be added to the coating formulation and supplied as a single pack product.

Examples of the other constituents required for the successful formulation of 'Lumiflon' resin based paints are given in

Figure 4 (above): Accelerated weathering of TiO₂ pigmented films in a Sunshine Weatherometer.

Table 3. Typical formulations* for different grades of 'Lumiflon' resins.

Formulation No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
Component/Lumiflon Resin	LF 100	LF 100	LF 100	LF 200	LF 302	LF 554
Lumiflon Resin	100	100	100	100	100	100
Solvent						
Xylene	25	25	25	20	—	—
N-Butanol	—	75	—	—	—	—
MIBK	75	—	75	60	50	—
Solvesso 150	—	—	—	—	—	24
Isophorone	—	—	—	—	—	24
Catalyst						
PTSA	—	—	0.1	—	—	—
DBTDL	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	—	4.0×10^{-4}	3.5×10^{-4}	1.2×10^{-2}
Pigment						
Titanium Dioxide	21	21	21	25	—	17
Isocyanate	9.2	—	—	11.2	8.4	—
Blocked isocyanate	—	17.2	—	—	—	7.2
Curing Agent						
Hexamethyl methyloated melamine	—	—	3	—	—	—
Curing Conditions	7 days @ 20°C to 1 min @ 240°C	40 min @ 130°C to 5 min @ 210°C	30 min @ 160°C to 1 min @ 300°C	7 days @ 20°C to 1 min @ 240°C	7 days @ 20°C to 1 min @ 240°C	45 sec @ 250°C

Formulations are expressed in parts by weight. The amounts of pigment, curing agents and catalysts indicated are for the components given in Table 4 with the exception of the blocked isocyanate where the concentration is that for Desmodur BL 3175.

PTSA = p-Toluene Sulphonic Acid DBTDL = Dibutyltin dilaurate

Table 4. Sources of typical constituents used in 'Lumiflon' resins formulation.

Function	Chemical	Product	Supplier
Pigment	Titanium Dioxide	RTC-4	Tioxide
Curing Agent	Isocyanate	Desmodur N3300 or N3390	Bayer
Curing Agent	Blocked isocyanate	Coronate DC 2725	Nippon* Polyurethane
Isocyanate catalyst	Dibutyltin dilaurate (DBTDL)	Standere TL	Akzo
Curing Agent	Hexamethyl methyloated Melamine	Cymel 303	Cyanamid
Melamine catalyst	Para-toluene sulphonic acid (PTSA)	CRS	Cyanamid

* Coronate DC 2725 is not readily available in Europe. An alternative which is not an exact equivalent but is a good starting point is Desmodur BL 3175 from Bayer.

Table 4 together with typical sources for these products. All are chemical equivalents to those used with success in Japan.

The pigment compatibility of 'Lumiflon' resins has been studied and some results are presented in Table 5. Whereas inorganic pigments are generally readily dispersed in all 'Lumiflon' resins, organic pigments often require the carboxylated 'Lumiflon' resin grade, LF 40X, and in some cases a dispersant as well.

It is important to note that when 'Lumiflon' resins are used for highly durable, long life coatings, other paint ingredients must be carefully selected to achieve the optimum performance. Thus in addition to being compatible with the 'Lumiflon' resin, they must offer the best possible durability and resistance to photodegradation.

As detailed in Table 3, conditions for cure of 'Lumiflon' resin based paints are similar to those for paints formulated with conventional reactive resins. Pot life of ambient temperature curing paints, once mixed, is designed to be about eight hours and full cure is achieved within seven days, depending on the exact temperature. Pot life of single pack bake curing paints formulated with either a blocked isocyanate or a suitable melamine is greater than three months at 40°C and full cure is rapidly effected at 200°C. Time to cure as a function of temperature for various curing agents is illustrated in Figure 2.

Weathering of 'Lumiflon' resin based paint films

Durability in outdoor environments is the outstanding feature of 'Lumiflon' resin based paint films and is due to the inherent stability to UV radiation of the 'Lumiflon' polymer as illustrated in Figure 3. This durability has been demonstrated by an extensive testing programme involving accelerated weathering and outdoor exposure over five years.

Outdoor exposure data are available from a range of locations, principally in Japan, but now also in the USA. In all cases the 'Lumiflon' resin based paints give excellent gloss retention and colour stability. Some typical data from Japan on two to four years exposure are given in Table 6. More recent data from Florida shows 85-90% gloss retention after one year exposure.

Accelerated weathering of 'Lumiflon' resin based paint films has also been studied using Weatherometer, QUV and EMMAQUA. Results of such accelerated weathering tests consistently show outstanding gloss retention. This is illustrated in Figure 4 and 5 where a series of white pigmented 'Lumiflon' resin based paints are compared with a commercial white acrylic urethane based paint. Results from EMMAQUA and QUV show similar trends.

'Lumiflon' resins can also be used to formulate clear protective varnishes for temperature sensitive substrates, for example

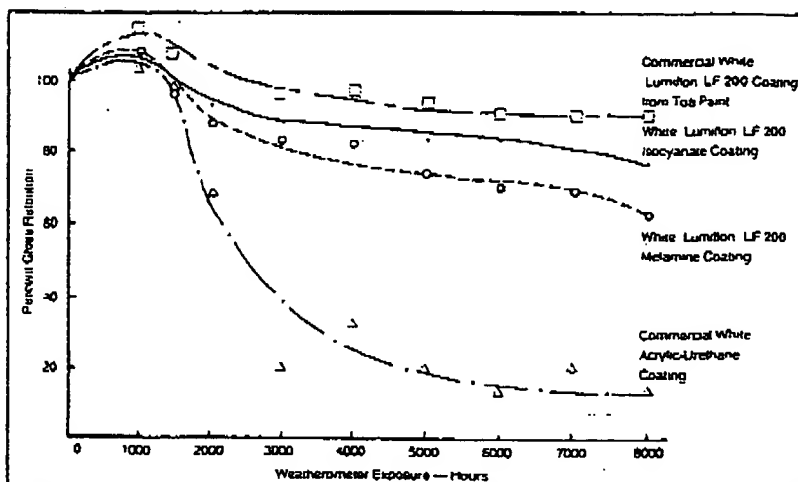


Figure 5 Accelerated weathering of white pigmented 'Lumiflon' resin based films in Xenon Arc Weatherometer.

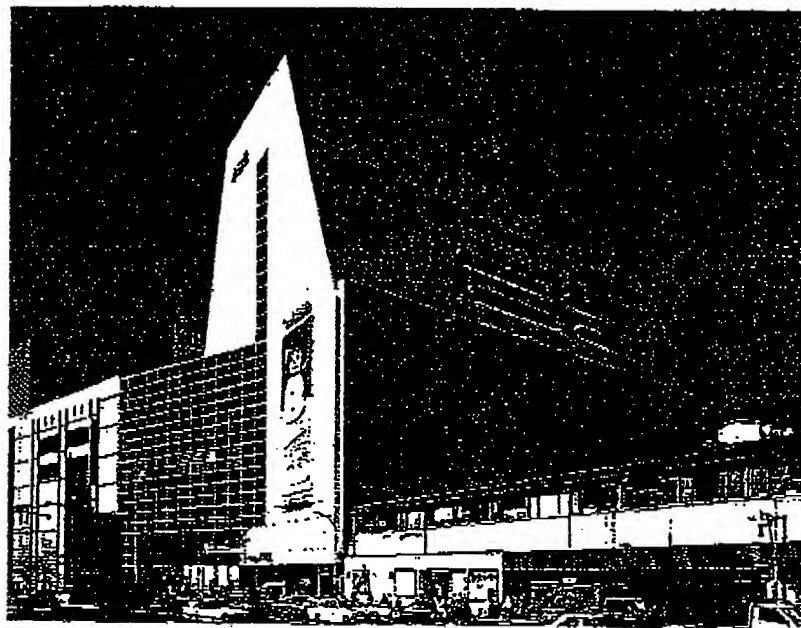


Figure 6 Odakyu-D Building, Tokyo

Table 5. Pigment compatibility of 'Lumiflon' resins.

Pigment	Type of 'Lumiflon' Resin	
	Non-Carboxylated	Carboxylated
INORGANIC		
Titanium White	Good	Good
Ochre	Good	Good
Red Iron Oxide	Good	Good
Other Metal Oxide Complexes	Good	Good
ORGANIC		
Quinophthalone yellow	Good	Good
Quinacridone red	Good	Good
Phthalocyanine Green	Fair	Fair
Phthalocyanine Blue	Poor	Fair
CARBON BLACK		
High Colour Furnace	Poor	Poor
Modified Carbon Black	Poor	Fair
Regular Colour Furnace	Poor	Good

BEST AVAILABLE COPY

Table 6. Gloss and colour retention of 'Lumiflon' resin-based paints at Okinawa (Japan) and Arizona (USA).

Substrate	Pigmentation	Paint	Location	Time (years)	Gloss Retention (%)	Colour Change (ΔE)
Aluminium: Chromium Phosphate treated	White	LF 200/ isocyanate	Okinawa	4.5	85	2.8
			Arizona	3.5	93	2.1
	White	Conventional acrylic/ isocyanate	Okinawa	3.5	14	3.0
			Arizona	3.5	14	3.0
Galvanised Steel: primed	Brown	LF 200/melamine	Okinawa	4.5	99	4.7
			Arizona	2.0	91	1.7
	Brown	PVdF	Okinawa	4.5	139	2.8
			Arizona	3.5	104	2.1
	Brown	Conventional polyester	Okinawa	4.5	34	2.4
			Arizona	3.5	30	1.7
	Brown	PVC	Okinawa	4.5	89	4.4
			Arizona	3.5	72	4.4

Table 7. Accelerated weathering test of various plastic substrates coated with Lumiflon[®] resin (LF302) clear film in a dew cycle weatherometer.

Base Films	'Lumiflon' Coated or Not	Irradiation Hours			
		200	400	200	400
		Tensile Strength Retention (%)		Elongation Retention (%)	
Polycarbonate	No	71	62	63	55
	Yes	118	106	123	121
Nylon 6	No	38	44	13	2.9
	Yes	97	86	98	90
Polypropylene	No	13.6	12	19	9.3
	Yes	103	105	102	95
Coatings thickness		30μ			
Cross linker		Melamine-formaldehyde			
Cure conditions		130°C x 30 mins			
Accelerated weathering test		Dew cycle weatherometer			

Table 8. Adhesion¹ of 'Lumiflon' resins based paint films.

Substrate	Surface Treatment	'Lumiflon'		
		Isocyanate Cured 7 days @ 25°C	Melamine Cured 30 min @ 140°C	
METAL	Galvanised Steel	Phosphoric acid	100/100	50/100
	Copper	Degreased	100/100	100/100
	Aluminium	Degreased	100/100	10/100
		Chromate Pretreatment	100/100	100/100
	304 Stainless Steel	Degreased ¹	50/100	10/100
		Degreased ²	100/100	50/100
GLASS	Float	Degreased	100/100	10/100
		Silane primer	100/100	100/100
PLASTICS	Unsaturated Polyester GRP	Degreased	100/100	100/100
	Epoxy	Degreased	100/100	100/100
	Polyurethane	Degreased	100/100	100/100
	Acrylic	Degreased	100/100	—
	Nylon 6	Degreased	100/100	—

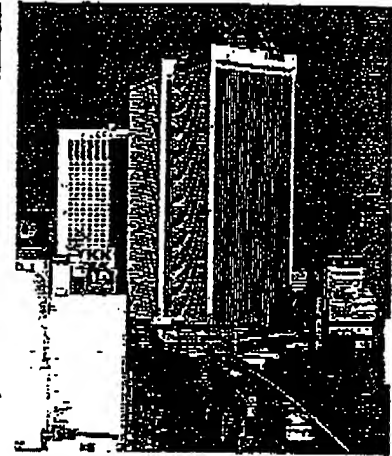
¹Determined by cross hatch test 10 x 10²Bright Annealed³Cold rolled acid treated

Figure 7. Ark Mori Building, Tokyo

GRP. The LF 302 grade is specifically designed for this type of application, as it contains a benzophenone derivative to act as an effective UV blocker. Table 7 illustrates the enhanced durability of plastics when coated with LF 302 in terms of the retention of physical properties during 400 hours exposure in a Dew Cycle Weatherometer.

Adhesion of 'Lumiflon' resin based paint films

Good adhesion to common substrates is an important feature of 'Lumiflon' resin based paints. This is illustrated in Table 8 for films shortly after application.

For metal substrates in exterior locations, the coating systems described in Table 9 are recommended. It is important to note that by using a blocked isocyanate crosslinker, the need to employ a primer coat on aluminium and stainless steel can be avoided. Where 'Lumiflon' resin based paint is used as a durable topcoat for heavy duty coating systems, for example on concrete or steel, the adhesion of 'Lumiflon' resins to conventional mid-coat paints (acrylic urethanes, epoxies) is found to be excellent.

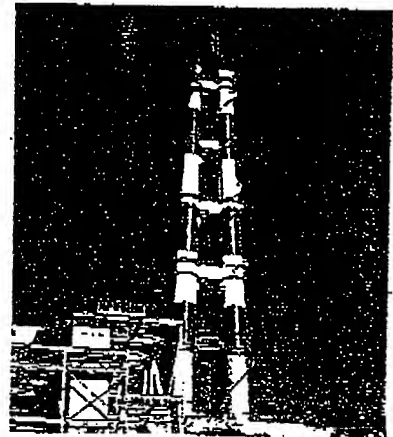


Figure 8. Tokyo Electric Company Chimney, Yokohama Power Station

Table 9. Recommended coating systems for some metal substrates.

Substrate	Surface Treatment	Primer	'Lumiflon' Cure
Aluminium	Chromate	—	isocyanate 7 days 20°C
Aluminium	Chromate	—	blocked isocyanate 30 min 160°C
Aluminium	Chromate	epoxy	melamine-formaldehyde 40 min 130°C
Galvanised Steel	Zinc Phosphate	epoxy	isocyanate 7 days 20°C
Stainless Steel	Degreased	—	blocked isocyanate 30 min 160°C

Table 10. Properties of 'Lumiflon' resin based clear films.^a

Hardener	Isocyanate	Melamine-formaldehyde
Cure condition	20°C x 7 days	210°C x 5 min
Physical properties		
Contact angle of water (degree)	85	78
Static friction coefficient	0.45	0.33
Water absorption (wt%)	0.71	0.22
Mechanical properties		
Tensile strength (kg/mm ²)	2.8	3.0
Ultimate elongation (%)	5	4
Tear strength (kg/mm)	1.8	4.0
Flexural fatigue (times) ^b	200	60
Thermal properties		
Glass transition temp. (°C)	35	63
Decomposition temp. (°C)	—	214
Dimensional change (%)		
After 120°C x 600 hr	-1.7	-4.3
After -20°C x 24 hr	0.0	-0.1
Discolouring (yellow index change)		
After 135°C x 200 hr	8.0	0.0
After 120°C x 1000 hr	0.9	0.0
Electrical properties		
Volume resistivity $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{14}$	1.4	1.3

^a25 μm thick, without pigment.^bMIT type folding endurance test (ASTM D-2176).

Table 11. Properties of pigmented 'Lumiflon' resin based films.

Formulation (Table 3)	Finish ^a	
	1	3
Cure conditions	20°C x 7 days	210°C x 5 min
Surface properties		
60°-60° gloss index	79	81
Pencil hardness ^b	3H	4H
Chemical resistance		
Solvent resistance ^c	Excellent	Excellent
Marker pen ink test ^d	Good	Excellent
Salt spray test ^e	Little change	Little change
Cross-cut and boil test ^f	100/100	100/100
Adhesiveness to substrate		
Erichsen test (5 mm)	To pass test	To pass test
Cross-cut test	100/100	100/100
T-bend test	2T	3T
Du Pont impact test	50 cm	30 cm

^aCoated on a chromium phosphate treated aluminium panel of 0.8 mm thickness.^bNo break observable.^cMeasured by means of xylene rubbing.^dMarker pen's stain wiped off with xylene dipped gauze.^eScribed and exposed to 5% NaCl, 35°C x 4000 hrs.^fPeeling test after 2 hours boiling.

Table 12. Painting system for the Ark Mori building.

Process	Component	Coverage (g/m ²)	Coating Interval (hr) (20°C)
—	Substrate Drying water content <10%	—	—
Surface treatment	Cleaning by brush	—	—
Undercoat	Epoxy primer	120	12
Texture spraying	Epoxy base paint	1200	24
Intermediate coat	Epoxy primer	200	24
Topcoat (1)	'Lumiflon' resin based paint	150	12
Topcoat (2)	'Lumiflon' resin based paint	150	—

Good overcoatability of aged films is another feature of 'Lumiflon' resin based paints, which give a similar performance to conventional two-pack acrylic urethanes in this respect.

Other properties of 'Lumiflon' resin based paint films

Fundamental properties of clear films and white pigmented paint films based on 'Lumiflon' resins are shown in Tables 10 and 11 respectively. These data are for typical formulations based on L.F. 100.

The data for the pigmented film show that high gloss, adequate hardness and roughness and excellent solvent and stain resistance are readily achievable.

Applications

The main application established for 'Lumiflon' resins is as a binder for high performance paints for the exterior coating of prestige buildings. More than 100 structures have been painted in Japan since 'Lumiflon' resins were introduced in 1980. Two such buildings are shown in Figures 6 and 7.

Figure 6 shows the Odakyu-D building in Tokyo which was erected in November 1983. The aluminium curtain walls of 5600m² area were factory coated with a topcoat paint based on 'Lumiflon' resin, applied in two coats each at an application rate of 150g/m² and cured in the factory at 160°C for 30 minutes.

Figure 7 illustrates the Ark Mori building in Tokyo which has an external area of 58,000m² faced in carbon fibre reinforced concrete panels which have received a topcoat of 'Lumiflon' resin based paint. The painting system is shown in Table 12. This 37 storey building is a major new landmark in Tokyo and has become a symbol for the area in which it is located. It was opened in April 1985.

Paints based on 'Lumiflon' resins have also been developed for heavy duty coatings, for example, for the long term protection of industrial plant. Figure 8 shows a chimney at the Tokyo Electric Company Power Station at Yokohama which was re-painted with a topcoat of 'Lumiflon' resin based paint in February 1985. Particular interest is being shown in the use of paints based on 'Lumiflon' resins for this type of application, to overcome the significant cost penalty involved when plant has to be shut down for re-painting. Other HDC uses such as bridge painting are under development.

'Lumiflon' resins represent an extremely versatile resin system and continuing research will undoubtedly lead to new grades, tailor-made for a variety of applications including high build heavy duty coatings, wax-free automotive topcoats, anti-graffiti paints and many others.

ICI is committed to working closely with the paint industry and its customers throughout Europe to ensure that the full potential of 'Lumiflon' resins is developed for the benefit of industry as a whole.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.